



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>A21B 3/13</b>		<b>A1</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 99/40794</b>
			(43) Date de publication internationale: 19 août 1999 (19.08.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/00265 (22) Date de dépôt international: 8 février 1999 (08.02.99) (30) Données relatives à la priorité: 98/01557                      10 février 1998 (10.02.98)                      FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHO- DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): LORENZETTI, Do- minique [FR/FR]; 7, chemin du Sycomore, F-69300 Caluire (FR). VAN DER SPUIY, André [FR/FR]; 37, allée des Saules, F-69260 Charbonnières (FR). (74) Mandataire: TROLLET, Maurice; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, Crit-Carières, Boîte postale 62, F-69192 Saint-Fons Cedex (FR).		(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des</i> <i>revendications, sera republiée si des modifications sont</i> <i>reçues.</i>	
(54) Title: FLEXIBLE SELF-SUPPORTING ANTI-ADHESIVE MOULDS SUITABLE TO BE IN CONTACT WITH FOOD AND METHOD FOR MAKING SAME (54) Titre: MOULES SOUPLES AUTOPORTANTS ANTI-ADHERENTS APTES AU CONTACT ALIMENTAIRE ET PROCEDE DE FABRICATION (57) Abstract <p>The invention concerns a flexible self-supporting impression mould or plate, with anti-adhesive internal surface suitable to be in contact with food, for moulding or baking pastry capable of being baked or the like. It comprises a fabric forming a support impregnated with at least a cured polysiloxane type resin, said fabric being thermoformed and provided with at least an appropriate anti-adhesive coating layer, in particular based on silicone rubber or elastomer suitable for being in contact with food, at least on its surface designed to be in contact with food. The invention also concerns a method for making said impression mould or plate.</p> (57) Abrégé <p>L'invention concerne un moule ou une plaque à empreintes, souple et autoportant, à surface interne anti-adhérente apte au contact alimentaire, pour le moulage et la cuisson de pâtes panifiables ou analogues. Il (elle) comprend une étoffe formant support imprégnée d'au moins une résine de type polysiloxanique à l'état réticulé, ladite étoffe étant thermoformée et munie d'au moins une couche de revêtement anti-adhérent approprié, notamment à base d'un caoutchouc ou élastomère silicone apte au contact alimentaire, au moins sur sa surface destinée au contact alimentaire. L'invention a également pour objet un procédé pour la fabrication d'un moule ou d'une plaque à empreintes tel(le) que précité(e).</p>			

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

<b>AL</b>	Albanie	<b>ES</b>	Espagne	<b>LS</b>	Lesotho	<b>SI</b>	Slovénie
<b>AM</b>	Arménie	<b>FI</b>	Finlande	<b>LT</b>	Lituanie	<b>SK</b>	Slovaquie
<b>AT</b>	Autriche	<b>FR</b>	France	<b>LU</b>	Luxembourg	<b>SN</b>	Sénégal
<b>AU</b>	Australie	<b>GA</b>	Gabon	<b>LV</b>	Lettonie	<b>SZ</b>	Swaziland
<b>AZ</b>	Azerbaïdjan	<b>GB</b>	Royaume-Uni	<b>MC</b>	Monaco	<b>TD</b>	Tchad
<b>BA</b>	Bosnie-Herzégovine	<b>GE</b>	Géorgie	<b>MD</b>	République de Moldova	<b>TG</b>	Togo
<b>BB</b>	Barbade	<b>GH</b>	Ghana	<b>MG</b>	Madagascar	<b>TJ</b>	Tadjikistan
<b>BE</b>	Belgique	<b>GN</b>	Guinée	<b>MK</b>	Ex-République yougoslave de Macédoine	<b>TM</b>	Turkménistan
<b>BF</b>	Burkina Faso	<b>GR</b>	Grèce	<b>ML</b>	Mali	<b>TR</b>	Turquie
<b>BG</b>	Bulgarie	<b>HU</b>	Hongrie	<b>MN</b>	Mongolie	<b>TT</b>	Trinité-et-Tobago
<b>BJ</b>	Bénin	<b>IE</b>	Irlande	<b>MR</b>	Mauritanie	<b>UA</b>	Ukraine
<b>BR</b>	Brésil	<b>IL</b>	Israël	<b>MW</b>	Malawi	<b>UG</b>	Ouganda
<b>BY</b>	Bélarus	<b>IS</b>	Islande	<b>MX</b>	Mexique	<b>US</b>	Etats-Unis d'Amérique
<b>CA</b>	Canada	<b>IT</b>	Italie	<b>NE</b>	Niger	<b>UZ</b>	Ouzbékistan
<b>CF</b>	République centrafricaine	<b>JP</b>	Japon	<b>NL</b>	Pays-Bas	<b>VN</b>	Viet Nam
<b>CG</b>	Congo	<b>KE</b>	Kenya	<b>NO</b>	Norvège	<b>YU</b>	Yougoslavie
<b>CH</b>	Suisse	<b>KG</b>	Kirghizistan	<b>NZ</b>	Nouvelle-Zélande	<b>ZW</b>	Zimbabwe
<b>CI</b>	Côte d'Ivoire	<b>KP</b>	République populaire démocratique de Corée	<b>PL</b>	Pologne		
<b>CM</b>	Cameroun	<b>KR</b>	République de Corée	<b>PT</b>	Portugal		
<b>CN</b>	Chine	<b>KZ</b>	Kazakstan	<b>RO</b>	Roumanie		
<b>CU</b>	Cuba	<b>LC</b>	Sainte-Lucie	<b>RU</b>	Fédération de Russie		
<b>CZ</b>	République tchèque	<b>LI</b>	Liechtenstein	<b>SD</b>	Soudan		
<b>DE</b>	Allemagne	<b>LK</b>	Sri Lanka	<b>SE</b>	Suède		
<b>DK</b>	Danemark	<b>LR</b>	Libéria	<b>SG</b>	Singapour		
<b>EE</b>	Estonie						

## MOULES SOUPLES AUTOPORTANTS ANTI-ADHERENTS APTES AU CONTACT ALIMENTAIRE ET PROCEDE DE FABRICATION

La présente invention concerne des moules souples autoportants  
5 à revêtement anti-adhérent adapté au contact alimentaire. Elle concerne plus  
précisément des moules ou plaques à empreintes pour le moulage et la  
cuisson de pâtes panifiables diverses en vue de la préparation de pains variés  
ou autre produit de boulangerie ou de pâtisserie à pâte cuite, en particulier à  
l'échelle industrielle.

10 L'invention concerne également un procédé pour la fabrication de  
tels moules ou plaques à empreintes de formes différentes.

Pour la cuisson de pâtes comme pour l'obtention de pain, des  
pâtons sont généralement soumis à fermentation puis à une cuisson dans des  
moules simples ou le plus souvent constitués de plusieurs formes identiques.

15 On connaît ainsi des supports en forme de treillis ou plaque  
perforée en acier inoxydable ou en aluminium revêtus de caoutchoucs silicones  
conférant les propriétés d'anti-adhérence requises pour éviter le graissage des  
moules avant cuisson et permettant une cuisson satisfaisante de la pâte.

Les revêtements se dégradent cependant au fur et à mesure des  
20 cuissons de sorte qu'ils doivent être refaits après 1 000 ou 2 000 utilisations.

Le revêtement des moules est une opération complexe qui  
nécessite d'être effectuée par des spécialistes.

Les moules métalliques doivent en effet être décapés (par  
sablage, pyrolyse, etc.) puis enduits à nouveau de caoutchouc silicone.

25 Les traitements successifs et répétés de décapage et d'enduction  
altèrent néanmoins les moules qui deviennent ainsi rapidement inutilisables.

En outre, cette technique présente l'inconvénient d'immobiliser les  
moules chez l'enducteur spécialisé ce qui implique que les utilisateurs  
disposent d'un nombre de moules supérieur (d'environ 10 %) au nombre  
30 nécessaire à leur production.

Du point de vue d'une fabrication industrielle, cela engendre un  
surcoût important.

On a observé par ailleurs des points de fragilisation au niveau de  
la liaison entre les augets semi-cylindriques successifs du fait des cycles  
35 chauffage à température élevée (environ 300 °C) puis refroidissement à la  
température ambiante.

Pour remédier à ces inconvénients, on a proposé des moules constitués d'une toile de fibres de verre imprégnée d'un caoutchouc silicone, conformée par moulage selon la forme du produit désiré. La forme de ces supports est maintenue grâce à la vulcanisation à température ambiante du caoutchouc silicone. La toile obtenue peut être posée sur un châssis métallique rigide pour sa manipulation.

Chaque moule (toile/châssis) est alors destiné à un seul type de fabrication. En d'autres termes, la forme des moules est déterminée et l'utilisateur doit en conséquence se munir d'autant de moules qu'il a de formes de pâte à cuire.

Il a ensuite été proposé des moules constitués d'un plateau supportant une membrane flexible tissée, tricotée ou non tissée, en fibres de verre, de carbone ou céramiques, imprégnée et/ou enduite d'un élastomère ou caoutchouc silicone conférant l'anti-adhérence souhaitée, moulée et/ou emboutie à la forme désirée puis vulcanisée.

L'utilisateur peut se munir de différentes membranes conformées aux produits à cuire, qui sont interchangeables sur un même plateau-support sur lesquels elles sont simplement posées ou fixées de manière amovible.

Pour la cuisson et/ou la surgélation de viennoiseries, pâtisseries fermentée ou non, pâtes jaunes telles que génoises ou madeleines, biscuits, flans, etc., il a été proposé des membranes autoportantes à surface interne lisse et anti-adhérente, souples de façon à être déformables pour faciliter le démoulage.

Les membranes sont obtenues par pressage et/ou moulage selon la forme désirée d'un tricot en fibres de verre ou céramiques, préalablement imprégné d'un caoutchouc silicone anti-adhérent et durci par vulcanisation. La membrane qui a ainsi acquis sa forme définitive est ensuite traitée sur sa surface interne par pulvérisation avec ou trempage dans une solution de silicone conduisant à un revêtement souple, à très fortes propriétés anti-adhérentes. On obtient ainsi une surface de contact la plus lisse possible.

Ces techniques présentent l'inconvénient d'imposer une fabrication de moules ou de membranes à la forme désirée en plusieurs étapes réalisées successivement.

En d'autres termes, chaque type de moule ou membrane interchangeable fait l'objet d'une fabrication spécifique dans sa totalité, ce qui n'est pas avantageux du point de vue coût.

En outre, des problèmes de stockage peuvent survenir dans la mesure où les moules présentent une forme définie, parfois encombrante et ne sont pas toujours empilables.

La présente invention vise à remédier aux inconvénients précités et a pour objectif de fournir des moules souples autoportants pouvant être mis  
5 au contact de denrées alimentaires telles que des pâtes à cuire.

L'invention a également pour objectif de fournir un procédé pour leur fabrication pouvant être mis en oeuvre lorsqu'une demande est formulée et adaptable à des formes variées.

10 L'invention a encore pour objectif de fournir de tels moules permettant une cuisson satisfaisante ainsi qu'un démoulage facile et correct de par ses propriétés anti-adhérentes.

Un autre objectif de l'invention est encore de fournir de tels moules à coût réduit.

15 A cette fin, l'invention a pour objet un moule ou plaque à empreintes, souple et autoportant, à surface interne anti-adhérente apte au contact alimentaire, pour le moulage et la cuisson de pâtes panifiables ou analogues, caractérisé en ce qu'il comprend une étoffe formant support imprégnée d'au moins une résine de type polysiloxanique à l'état réticulé, ladite  
20 étoffe étant thermoformée et munie d'au moins une couche de revêtement anti-adhérent approprié, notamment à base d'un caoutchouc ou élastomère silicone apte au contact alimentaire, au moins sur sa surface destinée au contact alimentaire.

L'invention a aussi pour objet une étoffe pré-imprégnée, caractérisée en ce qu'elle est constituée d'une étoffe imprégnée d'au moins une  
25 résine polysiloxanique potentiellement polymérisable à chaud et thermoformable, en tant que produit intermédiaire pour la fabrication d'articles thermoformés, notamment de moules ou plaques à empreintes, tels que définis ci-dessus.

30 L'invention a encore pour objet un procédé pour la fabrication de tels moules ou plaques à empreintes tels que définis ci-dessus, caractérisé en ce qu'il comprend le fait de thermoformer une étoffe pré-imprégnée d'au moins une résine polysiloxanique potentiellement polymérisable et d'appliquer, avant ou après ladite opération de thermoformage, au moins un revêtement anti-  
35 adhérent approprié, notamment à base d'un caoutchouc ou élastomère silicone apte au contact alimentaire, au moins sur sa face interne destinée au contact alimentaire.

Selon d'autres caractéristiques de l'invention, l'étoffe pré-imprégnée est obtenue par les étapes consistant à :

- imprégner une étoffe avec une solution dans un solvant organique ou dans un mélange de solvants organiques, ou avec une émulsion aqueuse contenant au moins une résine de type polysiloxanique potentiellement polymérisable à chaud et thermoformable ;
- éliminer le solvant d'imprégnation.

Dans le présent mémoire, le terme "étoffe" est un terme générique englobant toutes les surfaces ou constructions textiles et les feutres. Les étoffes peuvent être constituées par n'importe quelle fibre textile ou fil textile. Elles comprennent les tissus souples, qu'ils soient tissés, tricotés, en feutre (ou étoffes réalisées en non-tissé), aiguilletés, cousus ou réalisés par un autre mode de fabrication.

Les inventeurs ont découvert qu'une étoffe, notamment un tissu ou tricot de fibres, pouvait être imprégnée de résine polysiloxanique sous forme d'oligomères et pouvait être conservée ainsi, par exemple en rouleau, puis mise en forme par thermoformage au moment où l'on souhaite l'obtention d'un article défini.

Ils ont ainsi découvert, de manière tout-à-fait inattendue, que l'on pouvait obtenir des moules ou plaques à empreintes, aux formes désirées, par thermoformage extemporané d'une étoffe pré-imprégnée d'une résine de type polysiloxanique sous forme d'oligomères.

Par "thermoformage extemporané", on entend la mise en forme de l'étoffe imprégnée de résine polysiloxanique et le maintien de la forme donnée par polymérisation sous traitement thermique ultérieur au moment où une demande est formulée, cette étape pouvant être indépendante de l'étape de la fabrication proprement dite de l'étoffe imprégnée.

Les inventeurs ont notamment découvert que l'étoffe imprégnée de résine polysiloxanique potentiellement polymérisable était, après thermoformage, rigide tout en gardant une certaine souplesse, c'est-à-dire qu'elle est déformable par exemple sous traction ou contrainte mais peut reprendre sa forme lorsque la force n'est plus exercée.

Ils ont encore mis en évidence qu'une telle étoffe pré-imprégnée munie d'un revêtement anti-adhérent approprié, notamment à base d'un caoutchouc ou élastomère silicone apte au contact alimentaire, pouvait être thermoformée et présentait au final des propriétés similaires à celles mentionnées ci-dessus.

On va maintenant décrire un procédé de fabrication de moules ou plaques à empreintes conformes à l'invention.

L'étoffe formant support d'un moule ou d'une plaque à empreintes conforme à l'invention peut consister notamment en un tissu, un tricot de fibres ou un non-tissé de fibres.

Il peut s'agir de fibres de verre, de fibres de carbone, de fibres de polyamide aromatique, de fibres céramiques, ou encore d'un mélange de celles-ci.

D'autres fibres sont envisageables dans la mesure où elles résistent à une température de l'ordre de 300 °C.

La structure de l'étoffe est choisie selon la pâte à cuire et la cuisson nécessaire mais également selon la forme du moule à réaliser. L'étoffe peut présenter une structure fermée ou au contraire une structure ouverte (caractérisée par des espaces ouverts entre les fibres et/ou les fils), c'est-à-dire perméable aux gaz.

Pour des moules tels qu'utilisés pour des baguettes de pain, qui sont peu profonds et comportent des augets successifs parallèles (formes sensiblement semi-cylindriques), présentant une section transversale ondulée, on utilise avantageusement un tissu alors que pour des moules plus profonds, on préfère un tricot qui peut être déformé sans pli.

L'étoffe précitée est imprégnée d'une résine réticulable à la chaleur et thermoformable sous contrainte (pression par exemple), résistant aux cycles consistant en un chauffage à environ 250° - 300°C suivi d'un retour à température ambiante. La résine est telle que l'étoffe imprégnée peut être séchée par exemple par simple évaporation du (ou des) solvant(s) organique(s) à température ambiante à 23°C (c'est-à-dire sans traitement thermique).

L'invention prévoit ainsi l'utilisation d'une étoffe imprégnée d'une résine du type polysiloxanique.

Cette résine peut être choisie parmi les résines phénylpolsiloxaniques, alkylphénylpolsiloxaniques et alkylpolsiloxaniques.

Conviennent bien les résines alkylphénylpolsiloxaniques, et en particulier les résines méthylphénylpolsiloxaniques.

Celles-ci sont constituées de motifs choisis dans le groupe de ceux de formules  $\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3\text{SiO}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1,5}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}$ .

Selon l'invention, on utilise des résines de ce type ayant un rapport  $\text{C}_6\text{H}_5/\text{Si}$  de 0,04 à 1, de préférence 0,30 à 0,80 et un rapport  $(\text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_5)/\text{Si}$  de 1,1 à 1,70, de préférence 1,20 à 1,50.

Elles peuvent renfermer en outre de 0,05 à 9 %, de groupes fonctionnels liés aux atomes de silicium, notamment des groupes hydroxyles, hydrogène, vinyles ou alcoyles ayant de 1 à 4 atomes de carbone (comme des groupes méthoxyle, éthoxyle, propoxyles, butoxyles).

5 Dans ce qui précède et ce qui suit, sauf mentions contraires, les pourcentages et teneurs sont exprimés en poids.

Les différentes méthodes de fabrication de ces résines sont bien connues ; elles consistent habituellement à cohydrolyser des silanes choisis dans le groupe de ceux de formules  $\text{CH}_3\text{SiX}_3$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{SiX}_2$ ,  $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiX}_2$ ,  
10  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiX}_3$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiX}_2$  dans lesquelles le symbole X représente un atome d'halogène, de préférence un atome de chlore.

Le mélange de silanes à cohydrolyser renferme nécessairement des proportions déterminées et un choix déterminé de ces silanes de telle façon qu'on retrouve les valeurs des rapports  $\text{C}_6\text{H}_5/\text{Si}$  et  $(\text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_5)/\text{Si}$   
15 précédemment définis.

A titre illustratif peuvent être mentionnés le mélange :

–  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  (2 moles) et  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$  (3 moles).

La cohydrolyse est effectuée dans des solvants dont les plus usuels sont peu miscibles ou non miscibles avec l'eau. De tels solvants  
20 comprennent :

- des hydrocarbures aromatiques comme par exemple le toluène, le xylène, le cumène, la tétraline,
- des hydrocarbures aliphatiques et cycloaliphatiques comme par exemple l'hexane, l'heptane, l'octane, le dodécane, le  
25 cyclohexane, le méthylcyclohexane,
- des esters d'acides monocarboxyliques et de monoalcools aliphatiques comme par exemple l'acétate de n-butyle, l'acétate d'éthyl-2 hexyle,
- des éthers aliphatiques comme par exemple l'éther  
30 isopropylique, l'éther n-butylique.

On peut utiliser de 50 à 500 parties de solvants pour 100 parties de silanes à cohydrolyser.

L'opération de cohydrolyse peut être effectuée de manière connue en soi par addition des halogénosilanes en solution dans un ou plusieurs  
35 solvant(s) à l'eau d'hydrolyse ; il est possible de faire une dispersion préalable d'une partie ou de la totalité du (ou des) solvant(s) dans l'eau d'hydrolyse avant d'y ajouter les halogénosilanes. Pendant cette opération, il est recommandé de ne pas dépasser une température de 90°C dans le milieu réactionnel.



Lorsque la cohydrolyse est terminée, la phase aqueuse est éliminée et la phase organique est lavée avec l'eau jusqu'à neutralité. La phase organique renferme la résine méthylphénylpolsiloxanique ; celle-ci, encore peu condensée, se présente évidemment sous la forme de solution dans le (ou les) solvant(s) organique(s) de cohydrolyse ; cependant d'autre(s) solvant(s) organique(s) miscible(s), peu miscible(s) ou non miscible(s) avec l'eau peut (peuvent) être ajouté(s) en fin de cohydrolyse ou au cours du lavage, comme par exemple un alcool aliphatique ayant de 1 à 4 atomes de carbone (en particulier le méthanol, l'éthanol, l'alcool isopropylique, l'alcool n-butylique).

Ce qui précède est applicable à des résines contenant des groupes alkyles autres que méthyle, notamment des groupes éthyle, n-propyle, isopropyle et n-butyle.

Conformément à l'invention, convient bien encore, pour imprégner l'étoffe, une résine alkylpolsiloxanique et en particulier une résine méthylpolsiloxanique.

Ces résines organosiliciques sont préparées comme précédemment par cohydrolyse et cocondensation de chlorosilanes choisis dans le groupe constitué de ceux de formules  $A_3SiCl$ ,  $A_2SiCl_2$  ;  $ASiCl_3$ ,  $SiCl_4$ , le symbole A représentant un groupe alcoyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, halogéné ou non, tel que méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle. Ces résines sont donc formées de motifs choisis parmi ceux de formules  $A_3SiO_{0,5}$ ,  $A_2SiO$ ,  $ASiO_{1,5}$ ,  $SiO_2$  ; ils sont cependant répartis de telle sorte qu'elles comportent environ 1 à 1,8 groupes A par atome de silicium. De plus ces résines peuvent posséder encore environ 0,001 à 1,5 groupe hydroxyle et/ou alcoyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone par atome de silicium ; comme groupe alcoyle approprié lié directement aux atomes de silicium, on peut citer le groupe méthoxyle, éthoxyle, propoxyle, isopropyle, n-butoxyle.

Comme indiqué précédemment, les résines se présentent sous la forme de solutions dans les solvants organiques de co-hydrolyse et peuvent éventuellement contenir d'autre(s) solvant(s) organique(s) miscible(s), peu miscible(s) ou non miscible(s) avec l'eau ajouté(s) en fin de préparation des résines.

C'est avec des résines sous forme de telles solutions que l'on procède à l'imprégnation des étoffes conformément à l'invention.

On peut prévoir également l'utilisation de mélanges d'au moins une des résines alkylphénylpolsiloxaniques précitées avec au moins une des résines alkylpolsiloxaniques précitées.

L'opération d'imprégnation de l'étoffe peut être réalisée par toute méthode connue.

On peut citer notamment une imprégnation par immersion dans la solution contenant la résine par exemple une imprégnation au foulard qui  
5 prévoit ensuite le passage entre deux rouleaux pour exprimer l'excès de solution non imprégné.

Selon une variante de réalisation de l'invention, on peut utiliser une émulsion aqueuse de la résine (qui ne contient pas de solvant organique ou très peu).

10 On peut également prévoir d'autres méthodes d'imprégnation telles que la pulvérisation.

La concentration de la résine est ajustée de façon à ce que la quantité de résine déposée sur l'étoffe soit comprise entre 2 et 10 % en poids (par rapport à l'étoffe sèche), de préférence entre 3 ou 8 %.

15 La solution ou l'émulsion de résine peut également contenir un catalyseur destiné à améliorer ou à accélérer la polymérisation ultérieure, après mise en forme de l'étoffe pré-imprégnée.

L'opération d'imprégnation peut avantageusement être réalisée en continu.

20 Lorsque l'étoffe a été imprégnée, celle-ci est séchée par élimination (évaporation) du (ou des) solvant(s) organique(s) avantageusement à température ambiante.

Il en résulte une étoffe imprégnée d'au moins une résine polysiloxanique, au moins partiellement non réticulée, c'est-à-dire une étoffe  
25 imprégnée d'oligomères potentiellement polymérisables à la chaleur et thermoformable sous contrainte (pression par exemple) au moment désiré. Celle-ci peut présenter une structure ouverte ou fermée selon sa destination.

En outre, l'étoffe imprégnée peut être, après élimination du (ou des) solvant(s) de la résine, mise sous forme de rouleau et stockée ainsi  
30 plusieurs mois, jusqu'au moment où l'on réalise la fabrication proprement dite du moule ou de la plaque à empreintes.

L'étoffe ainsi imprégnée constitue un produit intermédiaire pour la fabrication de moules souples autoportants, comme décrits ci-après.

La mise en forme de l'étoffe ainsi obtenue, notamment pour la  
35 fabrication de moules, peut être réalisée, et il s'agit là d'une des particularités de la présente invention que l'on qualifie par l'expression "thermoformage extemporané", de manière indépendante par rapport à la préparation de l'étoffe

imprégnée, c'est-à-dire au moment souhaité, après un intervalle de temps pouvant atteindre plusieurs mois.

Cette mise en forme de l'étoffe pré-imprégnée décrite ci-dessus est réalisée par thermoformage à une température et sous une contrainte (pression par exemple) adaptée à la résine imprégnée.

On découpe tout d'abord l'étoffe pré-imprégnée à la dimension nécessaire selon la forme souhaitée.

On donne ensuite une forme au morceau découpé par moulage ou emboutissage ou tout autre moyen connu.

Selon l'invention, c'est seulement à ce stade que la production est orientée vers une forme déterminée, par opposition à l'enseignement général antérieur qui prévoit la mise en forme dès le début de la fabrication des moules, avant vulcanisation du revêtement de caoutchouc silicone.

D'une manière générale, elle consiste à soumettre l'étoffe imprégnée à une température de l'ordre de 150 à 230 °C pendant une durée d'au moins 8 minutes, pouvant être comprise entre 10 et 60 minutes.

Le traitement thermique peut être appliqué successivement à la mise en forme sous contrainte ou simultanément par exemple en faisant passer l'étoffe pré-imprégnée entre des roues à engrenages chauffés.

L'étoffe imprégnée de résine polysiloxanique réticulée et mise en forme, présente une rigidité et une souplesse telle qu'elle est déformable sous contrainte mais peut reprendre sa forme lorsque la contrainte cesse.

Pour obtenir un moule ou une plaque à empreintes selon l'invention, la forme précédemment obtenue est ensuite soumise à une seconde enduction pour obtenir un revêtement anti-adhérent, adapté à un contact alimentaire.

Cette opération, qualifiée d'enduction finale, peut être réalisée notamment à l'aide d'un revêtement silicone du type caoutchouc ou élastomère silicone ou à l'aide d'un revêtement à base de polytétrafluoroéthylène. On préfère mettre en oeuvre un revêtement silicone polymérisable à température ambiante, adapté au contact alimentaire.

Le revêtement silicone peut être obtenu à partir de compositions organopolysiloxaniques réticulant en élastomères dès la température ambiante, comprenant au moins :

A) 100 parties (en poids) de polymères principalement  $\alpha$ ,  $\omega$ -di(hydroxy)diorganopolysiloxaniques, de viscosité 50 à 300 000 mPa.s à 25°C, constitués chacun d'une succession de motifs diorganosiloxy de formule  $R_2SiO$  dans laquelle les symboles R, identiques ou différents,

représentent des groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone, phényle ou benzyle ;

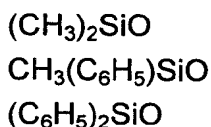
B) 2 à 20 parties d'agents réticulants de formule générale  $R_pSi(OCOR')_{4-p}$  dans laquelle le symbole R a la signification donnée sous (A), le symbole R', représente un groupe alkyle, ayant de 1 à 4 atomes de carbone et le symbole p représente 0 ou 1 ;

C) éventuellement 0 à 150 parties de charges minérales.

Les polymères (A) de viscosité 50 à 300 000 mPa.s à 25°C, de préférence 50 à 20 000 mPa.s à 25°C, sont des polymères essentiellement linéaires, constitués de motifs diorganosiloxy de formule précitée  $R_2SiO$ , et bloqués à chaque extrémité de leur chaîne par un groupe hydroxyle ; toutefois la présence de motifs monoorganosiloxy de formule  $RSiO_{1,5}$  et/ou de motifs siloxy de formule  $SiO_2$ , n'est pas exclue dans la proportion d'au plus 2 % par rapport au nombre de motifs diorganosiloxy.

Les radicaux alkyles ayant 1 à 8 atomes de carbone, représentés par les symboles R, peuvent être choisis parmi les groupes méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, n-pentyle, n-hexyle, éthyl-2 hexyle, n-octyle.

A titre d'exemple de motifs représentés par la formule  $R_2SiO$ , on peut citer ceux de formules :



Il doit être compris, selon une variante de l'invention, que l'on peut utiliser comme polymères (A) des copolymères ou un mélange de polymères  $\alpha$ ,  $\omega$ -di(hydroxy)diorganopolysiloxaniques qui diffèrent entre eux par le poids moléculaire et/ou la nature des groupements liés aux atomes de silicium.

Les agents réticulants (B) sont employés à raison de 2 à 20 parties, de préférence de 3 à 15 parties, pour 100 parties des polymères  $\alpha$ ,  $\omega$ -di(hydroxy)diorganopolysiloxaniques (A).

Ils répondent à la formule précitée.



dans laquelle, comme déjà indiqué, le symbole R a la signification donnée sous (A), le symbole R' représente un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone et le symbole p représente 0 ou 1.

Des précisions ont été déjà fournies sur la nature des radicaux représentés par le symbole R. Quant au symbole R', il peut représenter un radical choisi dans le groupe constitué par les radicaux méthyle, éthyle, n-propyle, n-butyle.

A titre d'exemples d'agents réticulants (B), peuvent être cités ceux répondant aux formules suivantes :



Avec ces agents réticulants (B) peuvent être associés des silanes portant seulement chacun deux groupes hydrolysables ; ces silanes répondent à la formule

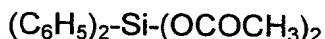
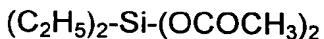
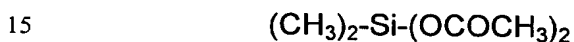


dans laquelle les symboles R' ont la signification du symbole R' de la formule



et les symboles R'' ont la signification du symbole R de cette même formule.

A titre d'exemples de ces silanes, peuvent être cités ceux de formules ci-après :



La quantité molaire mise en oeuvre des silanes de formule



par rapport à celle mise en oeuvre des silanes réticulants (B) de formule  $\text{R}_p\text{Si}(\text{OCOR}')_{4-p}$  n'est pas étroitement définie, il est nécessaire cependant qu'elle ait une limite supérieure de manière que le mélange des 2 types de silanes renferme toujours en moyenne au moins 2,5 groupes -OCOR' pour un atome de silicium.

Les charges minérales (C) éventuelles sont utilisées à raison de 0 à 150 parties, de préférence 5 à 120 parties, pour 100 parties des polymères  $\alpha$ ,  $\omega$ -di(hydroxy)diorganopolysiloxaniques (A). Ces charges peuvent se présenter sous la forme de produits très finement divisés. Parmi ces charges figurent les silices de combustion et les silices de précipitation : leur surface spécifique est par exemple égale ou supérieure à 40 m<sup>2</sup>/g, et se situe le plus souvent dans l'intervalle 40-300 m<sup>2</sup>/g.

Ces charges peuvent également se présenter sous la forme de produits plus grossièrement divisés, de diamètre particulaire moyen par exemple supérieur à 1  $\mu\text{m}$ . Comme exemples de telles charges, on peut citer le quartz broyé, les silices de diatomées, le carbonate de calcium, l'oxyde de titane du type rutil, les oxydes de fer, de zinc, de magnésium, les différentes formes d'alumine (hydratée ou non) ; leur surface spécifique est par exemple égale ou inférieure à 30 m<sup>2</sup>/g.

Des charges (C) peuvent avoir été modifiées en surface, par traitement avec les divers composés organosiliciques habituellement employés pour cet usage. Ainsi ces composés organosiliciques peuvent être des organochlorosilanes, des diorganocyclopolsiloxanes, des hexaorganodisiloxanes, des hexaorganodisilazanes ou des diorganocyclopolsilazanes. Les charges traitées renferment, dans la plupart des cas, de 3 à 30 % de leur poids de composés organosiliciques.

Les charges (C) peuvent être constituées d'un mélange de plusieurs types de charges de granulométrie différente ; ainsi par exemple, elles peuvent être constituées de 30 à 70 % de silices finement divisées de surface spécifique égale ou supérieure à 40 m<sup>2</sup>/g et de 70 à 30 % de silices plus grossièrement divisées de surface spécifique égale ou inférieure à 30 m<sup>2</sup>/g.

Les compositions précitées peuvent contenir des catalyseurs de durcissement habituellement choisis dans le groupe constitué :

- des sels métalliques d'acides carboxyliques, de préférence des sels d'organoétains d'acides carboxyliques tels que par exemple le dilaurate de dibutylétain,
- des produits de réaction des sels d'organoétains d'acides carboxyliques avec les esters titaniques,
- des dérivés organiques du titane tels que par exemple les esters titaniques.

Ces catalyseurs de durcissement sont utilisés habituellement à raison de 0,0004 à 6 parties, de préférence de 0,0008 à 5 parties pour 100 parties des polymères  $\alpha$ ,  $\omega$ -di(hydroxy)diorganopolysiloxaniques (A).

Les compositions organopolysiloxaniques peuvent comporter également des adjuvants et additifs usuels, comprenant en particulier des stabilisants thermiques.

Comme autres additifs peuvent être mentionnés des composés améliorant la résistance à la flamme ; ils sont choisis de préférence parmi les dérivés organiques et minéraux de platine.

On peut également citer des pigments conduisant à des revêtements colorés.

L'enduction finale avec une composition silicone telle que décrite ci-dessus peut être réalisée par tout moyen connu, adapté à la structure finale ouverte ou fermée souhaitée.

A titre d'exemple, on peut citer l'enduction à la racle qui conduit à une structure généralement fermée ou encore l'enduction par pulvérisation qui permet l'obtention d'une structure ouverte.

5 L'enduction finale peut être effectuée uniquement sur la surface interne du moule, c'est-à-dire la surface destinée à être au contact de la pâte alimentaire. Elle peut également être réalisée sur les deux faces, ce qui est d'ailleurs préféré selon l'invention.

La composition silicone est laissée polymériser à une température pouvant se situer dans l'intervalle allant de 20 à 40 °C, sous l'action de  
10 l'humidité ambiante.

L'épaisseur du revêtement silicone final sec varie de 40 à 160 µm et est de préférence de l'ordre de 60 à 140 µm.

Conformément à un autre mode de réalisation de l'invention, le revêtement silicone décrit ci-dessus est réalisé avant l'opération de  
15 thermoformage. Celle-ci est alors effectuée de manière analogue à celle décrite précédemment, mais sur l'ensemble constitué de l'étoffe imprégnée de résine polysiloxanique et recouverte sur au moins l'une de ses faces, d'un revêtement notamment à base d'un silicone du type caoutchouc ou élastomère.

Selon l'invention, on préfère cependant réaliser le thermoformage  
20 avant l'enduction finale avec le caoutchouc ou élastomère silicone tel que défini précédemment.

Les moules ou plaques à empreinte conformes à l'invention sont formés d'une étoffe telle que précédemment définie, imprégnée d'au moins une résine polysiloxanique, recouverte sur au moins sa surface interne destinée à  
25 venir au contact de la pâte à cuire, d'un revêtement notamment à base d'un silicone anti-adhérent du type caoutchouc ou élastomère silicone.

Par "moule", on entend selon l'invention des moules simples c'est-à-dire à forme unique ou des moules comprenant une pluralité de formes unitaires accolées ou juxtaposées les unes aux autres.

30 Dans cette catégorie, on peut citer par exemple les moules pour baguettes de pain constitués d'une succession de formes semi-cylindriques parallèles.

Par "plaque à empreintes", on entend selon l'invention des plaques présentant une pluralité de formes généralement peu profondes. On  
35 peut citer par exemple des plaques pour pain individuel ou biscuit.

Les moules ou plaques à empreintes selon l'invention sont souples et déformables ce qui facilite notamment le démoulage et permet des cuissons automatisées. Ils reprennent leur forme après démoulage.

Ils sont autoportants et présentent une surface interne anti-adhérente, adaptée au contact alimentaire.

Le procédé selon l'invention présente l'avantage d'être adaptable à la demande de par la possibilité de réaliser un thermoformage extemporané.

5 L'étoffe pré-imprégnée peut faire l'objet d'une fabrication en continu et est facilement manipulable et stockable notamment sous forme de rouleaux. Ceci est également avantageux du point de vue du coût de fabrication global.

10 L'invention va être décrite plus en détail à l'aide des exemples suivants donnés à titre illustratif et non limitatif.

### **EXEMPLES 1 à 8**

15 On procède à l'imprégnation d'un morceau de tissu de verre de  $380 \text{ g/m}^2$ , dont le poids préalablement déterminé est d'environ 4 grammes, par trempage 1 minute dans une solution de résine polysiloxanique (50 ml).

Le tissu est ensuite égoutté et séché sous hotte ventilée. Ce séchage à température ambiante à  $23^\circ\text{C}$  (toucher sec) dure 15 minutes.

20 Le poids de résine imprégnée dans le tissu est donné dans le tableau II ci-après.

Les tissus ainsi imprégnés conservent suffisamment de souplesse pour être enroulés sur eux-mêmes.

La nature de la résine utilisée dans chaque cas est précisée dans le tableau I.

25

30

35



TABLEAU I  
Résines méthylphénylpolysiloxaniques A à G et Résine méthylpolysiloxanique H

Ex	Résine	Structure	(CH <sub>3</sub> +Ph)/Si	Ph/Si	Groupes OH % poids	Extrait sec (X)	Solvant
1	A	(D) <sub>29</sub> (T) <sub>32</sub> (T <sub>Ph</sub> ) <sub>39</sub>	1,29	0,39	1-2	12	Toluène
2	B	(T) <sub>16</sub> (D) <sub>21</sub> (T <sub>Ph</sub> ) <sub>63</sub>	1,21	0,63	-	13,8	Toluène
3	C	(D) <sub>40</sub> (T <sub>Ph</sub> ) <sub>60</sub>	1,40	0,60	-	10,3	Toluène
4	D	(D) <sub>14</sub> (T) <sub>81</sub> (T <sub>Ph</sub> ) <sub>5</sub>	1,14	0,05	-	10	Xylène
5	E	(D) <sub>30</sub> (D <sub>Ph2</sub> ) <sub>10</sub> (T) <sub>3</sub> (T <sub>Ph</sub> ) <sub>57</sub>	1,40	0,77	1-3	12	Xylène
6	F	(D) <sub>40</sub> (T <sub>Ph</sub> ) <sub>60</sub>	1,40	0,60	2-3,5	14,2	Toluène
7	G	(D) <sub>40</sub> (T <sub>Ph</sub> ) <sub>60</sub>	1,40	0,60	-	10,5	Emulsion aqueuse
8	H	méthyle pure : (M) <sub>12</sub> (D) <sub>23</sub> (T) <sub>65</sub>	-	-	0,5	15,1	Toluène/IPE

M = motif

(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>

D = motif

(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>D<sub>Ph2</sub> = motif(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>

T = motif

CH<sub>3</sub>SiO<sub>3/2</sub>T<sub>Ph</sub> = motifC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SiO<sub>3/2</sub>Ph = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

IPE = éther isopropylique

Le tissu pré-imprégné obtenu précédemment est ensuite thermoformé.

On utilise un moule constitué d'une succession de rouleaux qui appliquent la contrainte nécessaire au tissu imprégné, selon la forme  
5 souhaitée.

On obtient ainsi un tissu imprégné à profil ondulé.

Le tissu ainsi mis en forme est soumis à un étuvage pendant 30 minutes à 200°C puis refroidit à la température ambiante.

Le tissu obtenu est alors raide et souple à la fois et garde sa  
10 forme lorsqu'on exerce une traction sur celui-ci.

Le poids de résine imprégné dans le tissu est donné ci-après :

TABLEAU II

Ex	% en poids de résine par rapport au poids du tissu à enduire
1	3,5
2	7
3	4,5
4	5,1
5	5,3
6	8,3
7	4,7
8	4,4

15 On procède ensuite à l'application d'un revêtement silicone anti-adhésif par pulvérisation, sur les deux faces du tissu, de la composition de revêtement préparée comme indiqué ci-après.

Ladite composition est obtenue en dispersant dans 60 parties (en poids) de cyclohexane anhydre, 40 parties du mélange obtenu par  
20 homogénéisation à température ambiante (23 °C), dans un malaxeur, des constituants A (100 parties) ou B (4,5 parties) suivants :

Constituant A : il est obtenu par mélange des ingrédients suivants :

- 70 parties d'une huile polydiméthylsiloxane hydroxylée bloquée à chacune des extrémités de chaînes par un motif  $(\text{CH}_3)_2(\text{OH})\text{SiO}_{1/2}$  ayant une viscosité  
25 de 3 500 mPa.s à 25°C ;
- 15 parties de quartz broyé de diamètre particulaire moyen de 5  $\mu\text{m}$  ;
- 12 parties de silice de combustion de surface spécifique 200  $\text{m}^2/\text{g}$  ;

- 3 parties d'oxyde de fer pour contact élémentaire de diamètre particulaire moyen de 5  $\mu\text{m}$  ;

Constituant B : il est obtenu par mélange des ingrédients suivants :

- 77,9 parties de méthyl(triacétoxy)silane ;
- 5 • 22,0 parties d'éthyl(triacétoxy)silane ;
- 0,1 partie d'orthotitanate de n-butyle.

On laisse sécher 30 minutes à température ambiante (23 °C) sous hotte ventilée.

10 L'application du revêtement est réalisée de telle manière que la face destinée à être en contact avec la pâte alimentaire présente un dépôt sec d'une épaisseur de 120  $\mu\text{m}$  tandis que la face opposée présente un dépôt sec de 80  $\mu\text{m}$ .

Le revêtement silicone adhère sur le support préalablement thermoformé.

15

### **EXEMPLE 9**

On procède à l'imprégnation d'un tissu de verre par la résine de l'exemple 3 en solution dans le toluène, comme décrit précédemment.

20 Après séchage à température ambiante, la prise de poids est de 7,1 %.

On pulvérise alors le revêtement silicone comme décrit auparavant et on laisse sécher le tissu résultant environ 30 minutes à température ambiante.

25 Le tissu ainsi imprégné de résine non réticulée et revêtu d'un élastomère réticulé conserve une souplesse suffisante pour être enroulé sur lui-même.

Cet enroulement du tissu sur lui-même est maintenu par des agrafes.

30 C'est dans cette position qu'il est mis 30 minutes à l'étuve à 200°C pour provoquer la réticulation de la résine.

Après retour à température ambiante, les agrafes sont enlevées.

35 Le tissu ainsi traité demeure enroulé sur lui-même tout en conservant une certaine souplesse : il peut être déroulé mais se réenroule sur lui-même lorsqu'on cesse la traction.

## REVENDEICATIONS

1/ Moule ou plaque à empreintes, souple et autoportant, à surface interne anti-adhérente apte au contact alimentaire, pour le moulage et la cuisson de pâtes panifiables ou analogues, caractérisé en ce qu'il comprend une étoffe formant support imprégnée d'au moins une résine de type polysiloxanique à l'état réticulé, ladite étoffe étant thermoformée et munie d'au moins une couche de revêtement anti-adhérent approprié, notamment à base d'un caoutchouc ou élastomère silicone apte au contact alimentaire, au moins sur sa surface destinée au contact alimentaire.

2/ Moule ou plaque à empreintes selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étoffe formant support est constituée de fils ou de fibres textiles et se présente notamment sous la forme d'un tissu souple tissé, tricoté, en feutre, aiguilleté ou cousu.

3/ Moule ou plaque à empreintes selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étoffe formant support est constituée de fibres de verre, de fibres de carbone, de fibres de polyamide aromatique, de fibres céramiques ou d'un mélange de celles-ci.

4/ Moule ou plaque à empreintes selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la résine est choisie parmi les résines phénylpolysiloxaniques, alkylphénylpolysiloxaniques, de préférence méthylphénylpolysiloxaniques et alkylpolysiloxaniques, de préférence méthylpolysiloxaniques ou des mélanges de celles-ci.

5/ Moule ou plaque à empreintes selon la revendication 4, caractérisé en ce que la résine alkylphénylpolysiloxanique est constituée de motifs choisis parmi ceux de formules  $\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3\text{SiO}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1,5}$  et  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}$ , selon un rapport  $\text{C}_6\text{H}_5/\text{Si}$  compris entre 0,04 et 1, de préférence entre 0,30 et 0,80, et selon un rapport  $(\text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_5)/\text{Si}$  compris entre 1,1 et 1,70, de préférence 1,20 et 1,50.

6/ Moule ou plaque à empreintes selon l'une des revendications 4 et 5, caractérisé en ce que la résine alkylphénylpolysiloxanique contient 0,05 à 9 % de groupes fonctionnels liés aux atomes de silicium, notamment des

groupes hydroxyles, hydrogène, vinyliques ou alcoyles ayant 1 à 4 atomes de carbone.

7/ Moule ou plaque à empreintes selon la revendication 4, caractérisé en ce que la résine alkylpolysiloxanique est constituée de motifs choisis parmi ceux de formules  $A_3SiO_{0,5}$ ,  $A_2SiO$ ,  $ASiO_{1,5}$  et  $SiO_2$  où A représente un groupe alcoyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, halogéné ou non, ces motifs étant répartis de façon à ce qu'il y ait 1,8 groupe A par atome de silicium.

8/ Moule ou plaque à empreintes selon l'une des revendications 4 et 7, caractérisé en ce que la résine alkylpolysiloxanique contient 0,001 à 1,5 groupe hydroxyle et/ou alcoyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, par atome de silicium.

9/ Moule ou plaque à empreintes selon l'une des revendications 4 à 8, caractérisé en ce que la résine est constituée d'un mélange d'au moins une résine alkylphénylpolysiloxanique et d'au moins une résine alkylpolysiloxanique.

10/ Moule ou plaque à empreintes selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité de résine imprégnée est comprise entre 2 et 10 % en poids par rapport à l'étoffe sèche, et de préférence entre 3 et 8 %.

11/ Moule ou plaque à empreintes selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend une couche de revêtement anti-adhérent à base d'un caoutchouc ou élastomère silicone, ou à base de polytétrafluoroéthylène, de préférence un revêtement à base de caoutchouc ou élastomère silicone polymérisable à température ambiante.

12/ Moule ou plaque à empreintes selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend un revêtement à base de caoutchouc ou élastomère silicone obtenu par polymérisation à température ambiante à partir d'une composition comprenant au moins :

A) 100 parties (en poids) de polymères principalement  $\alpha$ ,  $\omega$ -di(hydroxy)diorganopolysiloxaniques, de viscosité 50 à 300 000 mPa.s à 25°C, de préférence 50 à 20 000 mPa.s à 25°C, constitués chacun d'une

succession de motifs diorganosiloxy de formule  $R_2SiO$  dans laquelle les symboles R, identiques ou différents, représentent des groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone, phényle ou benzyle ;

- B) 2 à 20 parties, de préférence 3 à 15 parties, d'agents réticulants de formule générale  $R_pSi(OCOR')_{4-p}$  dans laquelle le symbole R a la signification donnée sous (A), le symbole R' représente un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone et le symbole p représente 0 ou 1 ;
- C) éventuellement 0 à 150 parties, de préférence 5 à 120 parties de charges minérales.

13/ Moule ou plaque à empreintes selon la revendication 12, caractérisé en ce que les radicaux R sont choisis parmi les groupes méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, n-pentyle, n-hexyle, éthyl-2 hexyle, n-octyle et en ce que les motifs  $R_2SiO$  du polymère (A) représentent de préférence  $(CH_3)_2SiO$ ,  $CH_3(C_6H_5)SiO$  et  $(C_6H_5)_2SiO$ .

14/ Moule ou plaque à empreintes selon l'une quelconque des revendications 12 et 13, caractérisé en ce que le radical R' est choisi parmi les groupes méthyle, éthyle, n-propyle, n-butyle et en ce que l'agent réticulant (B) est choisi de préférence parmi les groupes  $CH_3Si(OCOCH_3)_3$ ,  $C_2H_5Si(OCOCH_3)_3$  et  $C_6H_5Si(OCOCH_3)_3$ .

15/ Moule ou plaque à empreintes selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, caractérisé en ce que des silanes de formule générale  $R''_2Si(OCOR')_2$  dans laquelle R' a la signification donnée pour l'agent de réticulant (B), sont présents conjointement à l'agent réticulant (B), ces silanes étant choisis notamment parmi  $(CH_3)_2Si(OCOCH_3)_2$ ,  $(C_2H_5)_2Si(OCOCH_3)_2$  et  $(C_6H_5)_2Si(OCOCH_3)_2$ .

16/ Moule ou plaque à empreintes selon l'une quelconque des revendications 12 à 15, caractérisé en ce que les charges minérales comprennent des particules finement divisées notamment de silice de combustion ou de précipitation, de surface spécifique égale ou supérieure à  $40\text{ m}^2/\text{g}$  et notamment comprise entre 40 et  $300\text{ m}^2/\text{g}$ , et/ou des particules plus grossièrement divisées, notamment de quartz broyé, silices de diatomées, carbonate de calcium, oxyde de titane de type rutil, oxyde de fer, de zinc, de magnésium, d'alumine, de surface spécifique égale ou inférieure à  $30\text{ m}^2/\text{g}$ .

17/ Moule ou plaque à empreintes selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le revêtement anti-adhérent du type caoutchouc ou élastomère silicone présente une épaisseur comprise entre 40 et 160  $\mu\text{m}$ , de préférence entre 60 et 140  $\mu\text{m}$ .

5

18/ Etoffe pré-imprégnée pour la fabrication d'articles thermoformés, notamment de moules ou plaques à empreintes souples et autoportants, à surface interne anti-adhérente, pour le moulage et la cuisson de pâtes panifiables ou analogues, caractérisée en ce qu'elle comprend une étoffe imprégnée d'au moins une résine de type polysiloxanique potentiellement polymérisable à chaud et thermoformable.

10

19/ Etoffe pré-imprégnée selon la revendication 18, caractérisée en ce qu'elle est constituée de fils ou de fibres textiles et se présente notamment sous la forme d'un tissu souple tissé, tricoté, en feutre, aiguilleté ou cousu.

15

20/ Etoffe pré-imprégnée selon l'une quelconque des revendications 18 et 19, caractérisée en ce qu'elle est constituée de fibres de verre, de fibres de carbone, de fibres de polyamide aromatique, de fibres céramiques ou d'un mélange de celles-ci.

20

21/ Etoffe pré-imprégnée selon l'une quelconque des revendications 18 à 20, caractérisée en ce que la résine est choisie parmi les résines phénylpolsiloxaniques, alkylphénylpolsiloxaniques, de préférence méthylphénylpolsiloxaniques et alkylpolsiloxaniques, de préférence méthylpolsiloxaniques ou des mélanges de celles-ci.

25

22/ Etoffe pré-imprégnée selon l'une quelconque des revendications 18 à 21, caractérisée en ce que la résine est telle que définie selon l'une des revendications 5 à 9.

30

23/ Etoffe pré-imprégnée selon l'une quelconque des revendications 18 à 22, caractérisée en ce que la quantité de résine imprégnée est comprise entre 2 et 10 % en poids par rapport à l'étoffe sèche, et de préférence entre 3 et 8 %.

35

24/ Etoffe pré-imprégnée selon l'une quelconque des revendications 18 à 23, caractérisée en ce qu'elle est enroulée sous forme de rouleau.

5 25/ Procédé pour la fabrication d'un moule ou d'une plaque à empreintes selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé en ce qu'il comprend le fait de thermoformer une étoffe pré-imprégnée d'au moins une résine polysiloxanique potentiellement polymérisable et d'appliquer, avant ou après ladite opération de thermoformage, au moins un revêtement anti-  
10 adhérent approprié, notamment à base d'un caoutchouc ou élastomère silicone apte au contact alimentaire, au moins sur sa face interne destinée au contact alimentaire.

15 26/ Procédé selon la revendication 25, caractérisé en ce que l'étoffe pré-imprégnée est obtenue par les étapes consistant à :

- imprégner une étoffe avec une solution dans un solvant organique ou dans un mélange de solvants organiques, ou avec une émulsion aqueuse contenant au moins une résine de type polysiloxanique potentiellement polymérisable à chaud et  
20 thermoformable ;
- éliminer le solvant d'imprégnation.

27/ Procédé selon la revendication 26, caractérisé en ce que le ou les solvants organiques comprennent les solvants de cohydrolyse pour  
25 l'obtention de la résine, notamment

- des hydrocarbures aromatiques, notamment le toluène, le xylène, le cumène, la tétraline,
- des hydrocarbures aliphatiques et cycloaliphatiques, notamment l'hexane, l'heptane, l'octane, le dodécane, le cyclohexane, le méthylcyclohexane,
- des esters d'acides monocarboxyliques et de monoalcools aliphatiques, notamment l'acétate de n-butyle, l'acétate d'éthyl-  
30 2 hexyle,
- des éthers aliphatiques, notamment l'éther isopropylique, l'éther n-butylique,  
35

et éventuellement d'autre(s) solvant(s) organique(s) miscible(s), peu miscible(s) ou non miscible(s) à l'eau, notamment un alcool aliphatique ayant 1 à 4 atomes de carbone.



28/ Procédé selon l'une quelconque des revendications 25 à 27, caractérisé en ce que l'étoffe pré-imprégnée est mise en forme par moulage ou emboutissage.

5

29/ Procédé selon l'une quelconque des revendications 25 à 28, caractérisé en ce que, lors de l'opération de thermoformage, l'étoffe pré-imprégnée est soumise à une température de l'ordre de 150 à 230°C, pendant une durée d'au moins 8 minutes, notamment comprise entre 10 et 60 minutes.

10

30/ Procédé selon l'une quelconque des revendications 25 à 29, caractérisé en ce que le revêtement anti-adhérent est appliqué après l'opération de thermoformage.

15

31/ Utilisation d'une étoffe pré-imprégnée selon l'une quelconque des revendications 18 à 24, pour la fabrication d'un article thermoformé.

20

25

30

35

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/00265

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 A21B3/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A21B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	GB 1 159 021 A (MERCER) 23 July 1969 see the whole document ---	1-3, 11
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 8741 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A26, AN 87-288252 XP002081967 & JP 62 201242 A (SHINKO KAGAKU KOGYO KK) , 4 September 1987 see abstract ---	1-3, 11
A	US 5 071 695 A (TANNENBAUM HARVEY P) 10 December 1991 see the whole document ---  -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 June 1999

Date of mailing of the international search report

09/06/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Vanheusden, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No

PCT/FR 99/00265

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>GB 1 494 883 A (WACKER CHEMIE GMBH)  14 December 1977  see page 5, line 30 - line 40; claim 1  -----</p>	1,2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/00265

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1159021 A	23-07-1969	NONE	
US 5071695 A	10-12-1991	AU 6043890 A	03-04-1991
		CA 2063835 A	22-02-1991
		DE 69007622 D	28-04-1994
		DE 69007622 T	06-10-1994
		EP 0489028 A	10-06-1992
		HK 81194 A	19-08-1994
		JP 5500327 T	28-01-1993
		WO 9102774 A	07-03-1991
GB 1494883 A	14-12-1977	DE 2509620 A	16-09-1976
		AT 350897 B	25-06-1979
		AT 160676 A	15-11-1978
		BE 839199 A	06-09-1976
		CA 1070038 A	15-01-1980
		FI 753708 A	06-09-1976
		FR 2303054 A	01-10-1976
		JP 51103938 A	14-09-1976
		NL 7602109 A	07-09-1976
		SE 7602913 A	06-09-1976
		US 4154714 A	15-05-1979
		US 4208504 A	17-06-1980

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der 'e Internationale No

PCT/FR 99/00265

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 A21B3/13

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 A21B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	GB 1 159 021 A (MERCER) 23 juillet 1969 voir le document en entier ---	1-3, 11
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 8741 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A26, AN 87-288252 XP002081967 & JP 62 201242 A (SHINKO KAGAKU KOGYO KK) , 4 septembre 1987 voir abrégé ---	1-3, 11
A	US 5 071 695 A (TANNENBAUM HARVEY P) 10 décembre 1991 voir le document en entier ---	1
-/--		

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

1 juin 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

09/06/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Vanheusden, J

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den e internationale No  
PCT/FR 99/00265

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>GB 1 494 883 A (WACKER CHEMIE GMBH) 14 décembre 1977 voir page 5, ligne 30 - ligne 40; revendication 1 -----</p>	1,2

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De de Internationale No

PCT/FR 99/00265

. Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 1159021 A	23-07-1969	AUCUN	
US 5071695 A	10-12-1991	AU 6043890 A CA 2063835 A DE 69007622 D DE 69007622 T EP 0489028 A HK 81194 A JP 5500327 T WO 9102774 A	03-04-1991 22-02-1991 28-04-1994 06-10-1994 10-06-1992 19-08-1994 28-01-1993 07-03-1991
GB 1494883 A	14-12-1977	DE 2509620 A AT 350897 B AT 160676 A BE 839199 A CA 1070038 A FI 753708 A FR 2303054 A JP 51103938 A NL 7602109 A SE 7602913 A US 4154714 A US 4208504 A	16-09-1976 25-06-1979 15-11-1978 06-09-1976 15-01-1980 06-09-1976 01-10-1976 14-09-1976 07-09-1976 06-09-1976 15-05-1979 17-06-1980